

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-16063

(P2002-16063A)

(43)公開日 平成14年1月18日(2002.1.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 L	21/316	H 0 1 L	Y 5 F 0 4 0
	21/318		B 5 F 0 4 8
			C 5 F 0 5 8
	21/8238	29/78	6 5 2 K 5 F 1 1 0
	27/092	27/08	3 2 1 D
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-193215(P2000-193215)

(22)出願日 平成12年6月27日(2000.6.27)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 西山 彰

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 小山 正人

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

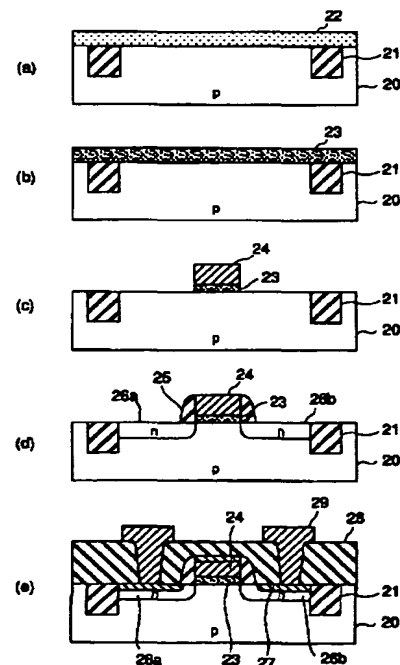
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 グ레인境界に起因するリーク電流を低減することができ、且つしきい値、駆動力のばらつきを抑制することができ、MOSFETの特性向上をはかる。

【解決手段】 Si基板20上にゲート絶縁膜23を介してゲート電極24を形成したMOSFETにおいて、ゲート絶縁膜23は、TiO₂とSiO₂との混合膜(Si/(Ti+Si)=20%)からなり、該膜中に微結晶を形成した高誘電体絶縁膜であり、該膜中の微結晶粒の寸法最大値が膜厚よりも十分小さく、且つゲート長よりも十分小さいこと。



【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体基板上に絶縁膜を設けて機能素子を構成してなる半導体装置において、

前記絶縁膜は、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物の少なくとも1種と絶縁性金属酸化物との混合膜であり、該膜中には微結晶が形成され、該膜中の最大の微結晶粒の寸法最大値は該膜の膜厚以下であることを特徴とする半導体装置。

【請求項2】半導体基板上に絶縁膜を設けて機能素子を構成してなる半導体装置において、

前記絶縁膜は、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物の少なくとも1種と絶縁性金属酸化物との混合膜であり、該膜中に絶縁性金属酸化物の微結晶粒が分散され、該膜中の最大の微結晶粒の寸法最大値は該膜の膜厚以下であることを特徴とする半導体装置。

【請求項3】半導体基板上に絶縁膜を設けて機能素子を構成してなる半導体装置において、

前記絶縁膜は、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物の少なくとも1種と絶縁性金属酸化物との混合膜であり、該膜中には微結晶が形成され、該膜中の前記微結晶の大きさは、ナノメートルオーダのビーム径を用いた電子線を該膜面に平行に入射した際の回折像として多結晶リングが観察される大きさであることを特徴とする半導体装置。

【請求項4】半導体基板上に絶縁膜を設けて機能素子を構成してなる半導体装置において、

前記絶縁膜は、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物の少なくとも1種と絶縁性金属酸化物との混合膜であり、該膜中には絶縁性金属酸化物の微結晶粒が分散され、該膜中の前記微結晶の大きさは、ナノメートルオーダのビーム径を用いた電子線を該膜面に平行に入射した際の回折像として多結晶リングが観察される大きさであることを特徴とする半導体装置。

【請求項5】前記機能素子はMOSFETであり、前記絶縁膜はゲート絶縁膜であり、前記半導体基板上に前記ゲート絶縁膜を介してゲート電極が形成されていることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の半導体装置。

【請求項6】前記混合膜は、チタン酸化物とシリコン酸化物との混合膜であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の半導体装置。

【請求項7】半導体基板上に、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物の少なくとも1種と絶縁性金属酸化物との混合膜を結晶化の生じない温度で形成する工程と、次いで熱処理を施すことにより、前記混合膜中に微結晶の金属酸化物を析出させる工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゲート絶縁膜等に

用いられる絶縁膜として高誘電体薄膜を用いた半導体装置に係わり、特に高誘電体薄膜中に微結晶を析出させた半導体装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】MOSトランジスタの微細化は止まるところを知らず、既に $0.1\mu\text{m}$ のゲート長を目前にしている。これはとりもなおさず、微細化が素子の高速化につながり、更に低消費電力化にもつながるという縮小則が未だ成り立っているためである。また、微細化そのものが素子の占有面積の縮小をもたらし、同じチップ面積により多くの素子を搭載できることからくるLSIそのものの多機能化という側面も満足することからも、微細化の追求が成されていると理解できる。

【0003】しかしながら、縮小則の追求は $0.1\mu\text{m}$ を境に大きな壁にぶつかることが予想されている。その壁とは、ゲート絶縁膜の薄膜化が限界に来るということである。

【0004】従来、ゲート電極下のゲート絶縁膜としては、出来上がった膜が固定電荷を殆ど含有しない、更にはチャンネル部のSiとの境界に殆ど界面準位を形成しない、という素子動作上不可欠な2つの特性を満足できることから、一般に SiO_2 が用いられてきた。この物質はまた、簡単に制御性良く薄い膜を形成できるという特徴も有している。しかし、 SiO_2 の比誘電率(3.9)の低さから $0.1\mu\text{m}$ 以降の世代では、トランジスタの性能を満足するために 3nm 以下の膜厚が要求されることになるが、一方でその膜厚でのキャリアの膜中の直接トンネリング現象によるゲート／基板間のリーク電流増加が問題になることが予測される。このトレードオフ関係は、 SiO_2 をゲート絶縁膜として使用する限り本質的についてまわる問題であり、回避不可能と考えられる。

【0005】そこで、 SiO_2 よりも比誘電率が大きい材料を用いて上記のトンネリング現象を回避しようとする動きも活発化している。その材料として Ta_2O_5 や TiO_2 等の金属酸化物が検討されている。これらは、比誘電率が約20、90と高いために、 SiO_2 に比べ同じゲート容量を得るのに膜厚を5倍、20倍程度まで厚くすることができ、そのためにトンネリングを抑えられる有望な材料と考えられている。

【0006】しかしながら、従来の如何なる方法で形成されてきた金属酸化物／Siの構造においても、トランジスタ形成のための熱処理工程($>800^\circ\text{C}$)を経て金属酸化物の多結晶が生じることにより、図9に示すような構造となってしまう。図中の90はSi基板、92は高誘電体金属薄膜としての TiO_2 膜、94はゲート電極、95はグレイン境界を示している。

【0007】この構造の第1の問題点は、図中の矢印で示すように、グレイン境界95を通して電流が流れやすく、ゲート／基板間のリーク電流の上昇を招くことであ

る。これは、グレイン中に比べその境界部においては金属-酸素間の結合が不完全であることによると考えられる。また、一旦完全な結合が得られている境界においても、電流を流すことによる疲労が起りやすく（Stress Induced Leakage Current：SILC）、リーク電流が上昇しやすいと言われている。

【0008】図9のようになることの第2の問題点は、多結晶グレインがランダムに配向することによる実効比誘電率のばらつきである。これは、微結晶化高誘電体が比誘電率 ϵ_r に異方性を持つためである。例えば、TiO₂を例に挙げるとTiO₂はc軸に平行に電極を形成した場合には ϵ_r が89の値を示すが、c軸に垂直に電極を形成すると ϵ_r は170という高い値を持つ。

【0009】また、通常スパッタやCVDによりTiO₂を形成し800℃以上の熱処理を施した場合、グレインサイズは10～50nmになることから、例えばゲート長 $L_g=30$ nmのMOSトランジスタを形成した場合には、ランダムに配向したTiO₂のどの部分にゲート電極が形成されるかによって、図10(a)(b)に示すように、しきい値電圧 V_{th} 、電流駆動力 I_t のばらつきを生じることになる。このことは、LSI中にMOSトランジスタを形成する場合に致命的な欠点となり、特性の良い回路を形成することは不可能である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】このように従来、金属酸化物をゲート絶縁膜として用いたときの問題点は、次の3つに集約される。

【0011】(1) グレイン境界におけるリーク電流によって、ゲート電極/基板間のリーク電流が増加すること。

【0012】(2) 電流ストレスを印加した後のゲート電極/基板間電流上昇（SILC）が顕著であること。

【0013】(3) 極微細（<50nm）MOSトランジスタのしきい値、駆動力がばらつくことにより、LSIの設計が困難になること。

【0014】本発明は、上記事情を考慮して成されたもので、その目的とするところは、グレイン境界に起因するリーク電流を低減することができ、且つしきい値、駆動力のばらつきを抑制することができ、MOSトランジスタ等の特性向上をはかり得る半導体装置及びその製造方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】（構成）上記課題を解決するために本発明は次のような構成を採用している。

【0016】即ち本発明は、半導体基板上に絶縁膜を設けて機能素子を構成してなる半導体装置において、前記絶縁膜は、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物の少なくとも1種と絶縁性金属酸化物との混合膜であり、該膜中には微結晶が形成され、該膜中の最大の微結晶粒の寸法最大値は該膜の膜厚以下であることを

特徴とする。

【0017】また本発明は、半導体基板上に絶縁膜を設けて機能素子を構成してなる半導体装置において、前記絶縁膜は、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物の少なくとも1種と絶縁性金属酸化物との混合膜であり、該膜中に絶縁性金属酸化物の微結晶粒が分散され、該膜中の最大の微結晶粒の寸法最大値は該膜の膜厚以下であることを特徴とする。

【0018】また本発明は、半導体基板上に絶縁膜を設けて機能素子を構成してなる半導体装置において、前記絶縁膜は、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物の少なくとも1種と絶縁性金属酸化物との混合膜であり、該膜中には微結晶が形成され、該膜中の前記微結晶の大きさは、ナノメートルオーダのビーム径を用いた電子線を該膜面に平行に入射した際の回折像として多結晶リングが観察される大きさであることを特徴とする。

【0019】また本発明は、半導体基板上に絶縁膜を設けて機能素子を構成してなる半導体装置において、前記絶縁膜は、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物の少なくとも1種と絶縁性金属酸化物との混合膜であり、該膜中には絶縁性金属酸化物の微結晶粒が分散され、該膜中の前記微結晶の大きさは、ナノメートルオーダのビーム径を用いた電子線を該膜面に平行に入射した際の回折像として多結晶リングが観察される大きさであることを特徴とする。

【0020】ここで、本発明の望ましい実施態様としては次のものが挙げられる。

【0021】(1) 機能素子はMOSFETであり、絶縁膜はゲート絶縁膜であり、半導体基板上にゲート絶縁膜を介してゲート電極が形成されていること。さらに、ゲート絶縁膜中の微結晶粒の寸法最大値はゲート長よりも小さいこと。

【0022】(2) 混合膜は、チタン酸化物とシリコン酸化物との混合膜であること。

【0023】(3) 混合膜中の平均のSi構成比（Si/(Si+Ti)）が15%以上であること。より望ましくは、15%以上で80%以下であること。さらに望ましくは、15%以上で60%以下であること。

【0024】(3) 微結晶の粒径は10nm以下であること。より望ましくは、1nm以上で10nm以下であること。

【0025】また本発明は、絶縁膜として高誘電体薄膜を用いた半導体装置の製造方法において、半導体基板上に、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物の少なくとも1種と絶縁性金属酸化物との混合膜を結晶化の生じない温度で形成する工程と、次いで熱処理を施すことにより、前記混合膜中に微結晶の金属酸化物を析出させる工程とを含むことを特徴とする。

【0026】ここで、本発明の望ましい実施態様として

は次のものが挙げられる。

【0027】(1) 微結晶形成のための熱処理を、常温よりも高い圧力雰囲気（例えば、100kPaよりも高い圧力雰囲気）中で行うこと。これにより、微結晶の粒径を数nm以下に抑えること。

【0028】(2) 熱処理により微結晶が析出された絶縁膜の一部をエッチングして薄膜化すること。

【0029】(3) 混合膜形成前に、下地基板（例えばSi）上に酸化防止のための薄膜を予め形成すること。

【0030】(4) 混合膜として、チタン酸化物とシリコン酸化物との混合膜を用いること。また、チタン酸化物とシリコン酸化物の混合焼結体をターゲットとしたスパッタ法により混合膜を形成すること。さらに、混合膜中の平均のSi構成比（ $Si / (Si + Ti)$ ）が15%以上であること。より望ましくは、15%以上で80%以下であること。さらに望ましくは、15%以上で60%以下であること。

【0031】（作用）本発明は、半導体基板上に高誘電体薄膜からなる絶縁膜を形成した半導体装置であり、特に絶縁膜中に微結晶を析出させたことを特徴としている。

【0032】本発明を、MOSトランジスタに適用すると図1のような構成となる。即ち、Si等の半導体基板10上に高誘電体薄膜から成るゲート絶縁膜11を形成し、その上にゲート電極12を形成し、更にゲート電極12の両側にソース・ドレイン領域13a、13bを形成したものとなる。ここで、ゲート絶縁膜11は金属酸化物とシリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸化窒化物の少なくとも1種との混合膜からなり、該膜は全体がアモルファスからなるものではなく、該膜中に微結晶が析出している。ここで、微結晶とは単結晶のグレインの大きさが非常に小さいものを総じて呼称するものであり、この微結晶の大きさは、膜厚Wと同じか或いはWよりも小さく、ゲート長Lgよりも十分小さくなっている。

【0033】薄膜中の結晶が微結晶であるか否かは、次のようにして判定することができる。被測定試料に対し電子線回折（一般にビーム径は数十nm）を行うと、単結晶の場合はスポット状の回折像が得られ、多結晶の場合はリング状の回折像（多結晶リング）が得られる。ここで、電子線の径をナノメートルオーダー（1nm～10nm）、例えば5nm程度に小さくすると、多結晶の場合も回折像はスポットとなり、それよりも小さい微結晶の場合に多結晶リングが見られる。従って、5nm程度の微小ビーム径を用いた電子線回折によって、多結晶リングが見られるか否かにより微結晶であるか否かを判定することが可能である。

【0034】本発明では、高誘電体薄膜から成るゲート絶縁膜中に析出させた結晶は、多結晶ではなく微結晶であり、この微結晶の大きさは膜厚Wと同じかそれよりも

小さく、且つゲート長Lgよりも十分小さいため、グレイン境界が膜の表裏面に貫通することはない。或いは、グレイン境界にアモルファス材料が入り込んだ構造となる。このため、グレイン境界に基づくリーク電流を抑制することができる。また、ゲート長方向に沿って複数の微結晶が存在することになるので、しきい値や駆動力のばらつきを抑制することもできる。ここで、ゲート絶縁膜としては、少なくとも絶縁性金属酸化物の微結晶が分散されてなることが高誘電率を得る上で望ましい。

【0035】また、ゲート絶縁膜としてチタン酸化物とシリコン酸化物との混合膜を用いた場合、膜中のSi含有量を増加させるほどリーク電流は少なくなり、更にSi含有量が多いほど比誘電率が上がる。本発明者らの実験によれば、Si含有量が15%以上になるとリーク電流が十分に減少し、比誘電率も50以上と高くなるのが確認された。従って、混合膜中の平均のSi構成比（ $Si / (Si + Ti)$ ）は15%以上にするのが望ましい。

【0036】このように、混合膜中の平均のSi構成比（ $Si / (Si + Ti)$ ）は15%以上に設定するのが望ましく、これにより微結晶化による効果が高くなる。さらに、（ $Si / (Si + Ti)$ ）は80%以下であることが望ましく、これにより高誘電体膜としての必要な比誘電率（ $\epsilon_r > 10$ ）が得られる。さらに望ましくは、15%以上60%以下である。これにより、より高い比誘電率を得ることができる。

【0037】このように本発明によれば、ゲート絶縁膜として絶縁性金属酸化物とシリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸化窒化物の少なくとも1種との混合膜から成る高誘電体薄膜を用い、該薄膜中に微結晶を析出させたことにより、グレイン境界に起因するリーク電流を低減することができ、且つしきい値、駆動力のばらつきを抑制することができ、MOSトランジスタ等の特性向上をはかることが可能となる。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細を図示の実施形態によって説明する。

【0039】（第1の実施形態）図2は、本発明の第1の実施形態に係わる半導体装置の製造工程を示す断面図である。

【0040】なお、図2及び後述する図6～8に示す工程は全てnチャネルMOSFETに関する実施形態であるが、実際には同一基板上にpチャネルMOSFETも存在し、それについても同様の工程を行うことを念頭に置いている。そのため、特に断らない限りSi基板はpタイプにドーピングされていることとする。勿論、本発明はSOI（Silicon On Insulator）のMOSFETにも使えるし、縦型MOS（基板に垂直方向にチャンネルがあり、電子や正孔はそれに沿って基板に垂直に走行する）にも応用することができる。

【0041】まず、図2(a)に示すように、p型Si基板20上にトレンチ素子分離用のSiO₂膜21を形成した後、全面にTiO₂/SiO₂の混合膜22を結晶化が起こらない温度(例えば室温)にて堆積する。堆積の方法は、蒸着、通常のRFスパッタ、ヘリカルコイルを用いたスパッタ法、ゾルゲル法、レーザアブレーション法、CVD法の何れを用いてもよいが、それぞれにより当然温度や形成条件は異なってくる。

【0042】本実施形態では、堆積の方法としてヘリカルコイルを用いたスパッタ法を使用した。具体的には、TiO₂とSiO₂を粉々に砕き、ある混合比で焼結させることによりターゲットを作製する。ここでは、例えば混合比をSi/(Ti+Si)=20%とする。そして、ターゲットとSi基板を対面させた後、ArとO₂との混合雰囲気(Ar:20sccm, O₂:2sccm)で100Wのパワーで室温で30分間スパッタを行い、20nmの混合膜22を堆積した。

【0043】次いで、Ar雰囲気中で800℃、30秒の熱処理を施すことにより、図2(b)に示すように、混合膜22をナノクリスタル(微結晶)を含有する高誘電体絶縁膜23に転換する。

【0044】次いで、図2(c)に示すように、ゲート電極として例えばSiGe膜24を100nmの厚さに、SiH₄とGeH₄の混合ガス中550℃において堆積する。続いて、フォトリソグラフィを行うことによりレジストをパターンニングし、このレジストをマスクにCF₄+O₂の雰囲気中で酸性イオンエッチングを行うことにより、SiGe膜24をゲート電極形状に加工する。その後、AFを含有する溶液を用いることによりナノクリスタルを含有する高誘電体絶縁膜23を加工する。

【0045】次いで、図2(d)に示すように、SiGe膜24をマスクとして用い、Asを300eVで $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ イオン注入する。続いて、SiN膜を全面堆積した後に全面RIEエッチバックを行うことにより、ゲート側壁SiN膜25を厚さ10nm形成する。その後、SiGe膜24及び側壁SiN膜25をマスクに再びイオン注入(As:10keV, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)を行い、900℃、30秒のRTA(短時間高温アニール)を行うことで、ソース・ドレイン領域26a、26bを形成すると共に、ゲート電極と成るSiGe膜24にn型不純物を添加する。

【0046】次いで、図2(e)に示すように、Coの堆積/熱処理/エッチングにより、CoSi₂膜27をソース、ドレイン、ゲート上にそれぞれ堆積する。最後に、TEOS等を用いて層間絶縁膜としてのSiO₂膜28を全面堆積し、ソース・ドレイン領域上にコンタクト孔をそれぞれ形成する。そして、各々のコンタクト孔につながるようにAl/TiN/Ti或いはCu/TiN/Tiの配線層29を形成する。これ以降は、更に2

層目以上の配線工程を行うことにより、LSIが完成することになる。

【0047】図3は、膜中のSi含有量を上げることにより100nmのTiSiO膜のリーク電流の変化を見たものである。Siの含有量が15%を越え、更に増加していく程にリーク電流が減少してくることが分かる。このことは、多結晶状態で前記図9のような柱状を成していたTiSiO膜が、Si含有量15%以上ではナノサイズのナノグリスタルにより構成されるためであり、本発明者らは高分解の電子顕微鏡によってこれを確認している。

【0048】また、図4は予想されるしきい値電圧のばらつきを2つのTiO₂の結晶粒径について計算したものである。ゲート電極の大きさが小さくなるに従い、通常の50nmの粒径により構成された膜を用いた場合、しきい値は0.12~0.36Vと大きくばらついているのに対し、5nmまで粒径が小さくなると、0.24V±0.04Vまで集まってきていることが分かる。このことは、TiO₂の結晶軸方向による比誘電率の異方性の影響が粒の微細化により抑制されるためであることが分かる。

【0049】また、本発明者らの研究により、図5に示すように、ナノクリスタルにより構成されたTiO₂/SiO₂の混合膜は、Si含有量15%以上で非常に高い比誘電率を示すことが見出された。このことは、より先の世代、例えばLg=10nmのLSI作成においても、リーク電流(つまりLSIの消費電力)を抑えながら、ゲート/基板間の容量を上昇させることができる点において非常に有効である。

【0050】このように本実施形態によれば、ゲート絶縁膜23としてSi含有量20%のTiO₂/SiO₂の混合膜を用い、該膜中にナノクリスタルを析出させているので、該膜内で膜厚方向及びゲート長方向に多数のナノクリスタルを存在することになり、グレイン境界が膜の表裏面に貫通することはない。そして、グレイン境界にアモルファス材料が入り込んだ構造となっている。このため、グレイン境界に基づくリーク電流を抑制することができる。また、ゲート長方向に沿って複数のナノクリスタルが存在することになるので、50nm以下の極微細MOSトランジスタにおいても、しきい値、駆動力のばらつきを抑制することができる。さらに、電流ストレスを印加した後のSILCも抑制することが可能であった。

【0051】(第2の実施形態) 本実施形態は第1の実施形態の変形例であり、第1の実施形態とはナノクリスタルの形成工程が異なっている。本実施形態の工程断面図は前記図2と実質的に同じであるので、省略する。

【0052】前記図2(a)に示すように、素子分離用のSiO₂膜21を形成したp型Si基板20上にTi

O_2 と SiO_2 の混合膜 22 を結晶化が起こらない温度にて堆積するまでは、第 1 の実施形態と同様である。

【0053】次いで、図 2 (b) に示す工程において、10MPa の高圧下において 600℃、30sec の熱処理を施すことにより、より低温でナノクリスタル含有の高誘電体絶縁膜 23 を形成した。こうすることにより、チャネル部の不純物の拡散が抑制されると共に、高誘電体絶縁膜 23 中のナノクリスタルをより細かい粒子にすることが可能となる。これ以降は、第 1 の実施形態と同様の工程 (図 2 (c) ~ (e)) を行うことにより LSI を形成する。

【0054】このような工程であっても、先の第 1 の実施形態と同様の効果が得られる。これに加え本実施形態では、ナノクリスタル形成のための熱処理を高圧下で行うことにより、不純物の拡散を抑制してナノクリスタルの粒径をより小さくすることができる。本発明者らの実験によればこの効果は、熱処理時の圧力を 100kPa 以上に設定することにより認められた。

【0055】(第 3 の実施形態) 図 6 は、本発明の第 3 の実施形態に係わる半導体装置の製造工程を示す断面図である。なお、図 6 中の 60 ~ 69 は図 2 中の 20 ~ 29 に対応している。

【0056】まず、図 6 (a) に示すように、素子分離用の SiO_2 膜 61 を形成した p 型 Si 基板 60 上に TiO_2 と SiO_2 の混合膜 62 を結晶化が起こらない温度にて堆積する。ここまでは第 1 の実施形態と同様であるが、本実施形態においては混合膜 62 の膜厚を 100nm と厚くした。

【0057】次いで、 Ar 雰囲気中で 800℃、30sec の熱処理を施すことにより、図 6 (b) に示すように、混合膜 62 をナノクリスタル TiO_2 を含む高誘電体絶縁膜 63 に転換した。続いて、図 6 (c) に示すように、 HF を含有する溶液、例えば HF (47%) 1 : 10 H_2O により 5 分間処理することにより、高誘電体絶縁膜 63 を 20nm の厚さまで薄膜化する。

【0058】次いで、図 6 (d) に示すように、ゲート電極として例えば $SiGe$ 膜 64 を CVD 法により 100nm の厚さに堆積し、フォトリソグラフィを行うことにより $SiGe$ 膜 64 をゲート電極形状に加工する。さらに、第 1 の実施形態と同様に、ゲート側壁 SiN 膜 65 を形成し、ソース・ドレイン領域 66a、66b を形成する。

【0059】これ以降は、図 6 (e) に示すように、第 1 の実施形態と同様に、層間絶縁膜としての SiO_2 膜 68 を全面堆積し、コンタクト孔を形成し、更に $Al/TiN/Ti$ 或いは $Cu/TiN/Ti$ の配線層 69 を形成することにより、MOS トランジスタが完成することになる。

【0060】本実施形態で述べたナノクリスタル含有の高誘電体絶縁膜 63 のエッチバック工程は、全面一様に

行われる場合の他、一部、例えば p チャネル MOS のみ行う場合、或いは混載 LSI において論理 LSI に相当する部分のみ行うこと、或いはメモリ LSI に相当する部分のみ行うことが可能である。

【0061】図 7 は、同一基板上に p チャネル及び n チャネルの MOSFET が配置された素子構造を示す断面図であり、700 は Si 基板、701 は素子分離絶縁膜、708 は層間絶縁膜、709 は配線層、710 は p ウェル、720 は n ウェル、713、723 はゲート絶縁膜、714、724 はゲート電極、716、726 はソース・ドレイン領域を示しており、710 ~ 716 から n チャネル MOSFET が形成され、720 ~ 726 から p チャネル MOSFET が形成されている。

【0062】ナノクリスタル含有高誘電体絶縁膜のエッチバックを n チャネルのみ行う場合は、以下のような場合である。ゲート電極の仕事関数が Si のバンドギャップの真性フェルミレベル E_i よりも価電子帯側にある場合、p チャネルのしきい値 $|V_{thp}|$ に比べ n チャネルのしきい値 $|V_{thn}|$ が大きくなってしまふことにより、CMOS ロジックのタイミングが不均衡になる。

【0063】この場合に、n チャネル MOS の n チャネル側だけゲート絶縁膜を薄膜化することによって、n チャネルの $|V_{thn}|$ を小さくし、この不均衡を緩和することができる。勿論、電極 86 の仕事関数が E_i に対し E_c に近い側にあるときは p チャネルの方のゲート絶縁膜を薄膜化することになる。また一方、スピードが要求される論理 LSI においてはゲート絶縁膜の薄膜化が行われ、リーク電流を最小にすることが優先されるメモリ LSI においては厚い膜を用いることも考えられる。

【0064】(第 4 の実施形態) 図 8 は、本発明の第 4 の実施形態に係わる半導体装置の製造工程を示す断面図である。なお、図 8 中の 80 ~ 89 は図 2 中の 20 ~ 29 に対応している。

【0065】まず、図 8 (a) に示すように、p 型 Si 基板 80 上に素子分離用の SiO_2 膜 81 を形成した後、MOS トランジスタのしきい値を制御するイオン注入を行い、81 上以外の酸化膜を完全に除去した後、 NO ガスを用いた 850℃、5sec の熱処理により 0.7 μm の酸化膜 802 を形成する。続いて、 TiO_2/SiO_2 の混合膜 82 を形成するが、酸化膜 802 の存在により O_2 が入った雰囲気ですパッタを行っても Si 表面のこれ以上の酸化は抑制されることになる。

【0066】次いで、図 8 (b) に示すように、 Ar 雰囲気中で 800℃、30sec の熱処理を施すことにより、ナノクリスタル TiO_2 を含む高誘電体絶縁膜 83 を形成する。これ以降は、図 8 (c) (d) に示すように、ゲート電極 84、側壁 SiN 膜 85 の形成、ソース・ドレイン形成のためのイオン注入、層間絶縁膜 88、配線層 89 の形成を第 1 の実施形態と同様に行うことにより、LSI が完成することになる。

【0067】(変形例)なお、本発明は上述した各実施形態に限定されるものではない。第1～第4の実施形態は、単独で用いるのは勿論のことこれらを適宜組み合わせ用いることも可能である。

【0068】実施形態では、ソース・ドレインのエクステンション(SiN側壁下の浅い接合部)をイオン注入のみにより形成していたが、一旦SiH₄等によるソース・ドレイン上への選択CVD法により20nm程度のSiを基板上に成長させてからイオン注入を行うことにより、加速エネルギーを例えば10keVまで上昇させることができ、イオン注入の効率を向上させることが可能である。また、ゲート電極としてのSiGe膜24上にもサリサイド工程によりCoSi膜27が形成されているが、予めWSi₂等をSiGe膜27の堆積直後に全面堆積し、加工することによって、初めからゲートの低抵抗化を行っておくことも可能である。また、TiSiO膜の堆積は1回で行っているが、混合比を変えた膜を数回に分けて堆積することも勿論可能である。

【0069】ゲート電極としてSiGeを用いることを述べたが、勿論多結晶シリコンを用いてもよいし、あるゆる金属或いは金属シリコンサイドゲート材料との組合せも可能である。

【0070】絶縁膜を構成する混合物の一方としての金属酸化物としてTiO₂について述べたが、これに限定されるものではなく、TaO₅, Y₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂, La₂O₃, HfO₃, Nb₂O₅, 等を用いることが可能である。勿論これら材料によりナノクリスタルの形成温度は異なる。ここで、下地として重要なことは必ず結晶性を持たないか、或いはその金属酸化物と格子ミスマッチが大きい材料により構成される表面を用いることである。そうでない場合、下地から優先的に結晶成長が起り、ナノクリスタル化は達成されない。勿論、Si(100)そのものがそれら金属酸化物と大きな格子ミスマッチを持つ場合には、その心配はなく直接形成することが可能である。

【0071】また、もう一方の混合物であるSiO₂もこれに限定されるものではなく、SiON或いはSiN等を用いることが可能である。但し、TiNのように導電性物質が出来てしまう組合せにおいてはSiONは可能だがSiNとの組合せがあり得ないことは当然である。

【0072】配線材料については2つの候補を記したが、これに限定されることなく、低抵抗の材料、例えばAgを用いることも可能である。それらの下地層として、TiSiNやWSiN, TaSiN等を用いることも含まれる。勿論、コンタクト孔をWやNiSiやAlやCuにより埋め込むことも可能である。

【0073】また、実施形態ではMOSトランジスタについて説明したが、本発明は高誘電体絶縁膜を用いる各種の半導体装置に適用することが可能であり、例えばM

OSキャパシタに適用することもできる。さらに、第1の実施形態でも説明したように、本発明はSOIのMOSFETにも適用できるし、縦型MOSにも応用することができる。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施することができる。

【0074】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、ゲート絶縁膜として、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物の少なくとも1種と絶縁性金属酸化物との混合膜からなり、該膜中に微結晶(結晶粒の寸法最大値が膜厚よりも小さく、且つゲート長よりも小さい)を形成した高誘電体絶縁膜を用いることにより、(発明が解決しようとする課題)の項で述べた3つの問題を回避することができる。従って、グレイン境界に起因するリーク電流を低減することができ、且つしきい値、駆動力のばらつきを抑制することができ、MOSトランジスタ等の特性向上をはかることが可能となり、その有用性は大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる半導体装置の基本構造を示す断面図。

【図2】第1の実施形態に係わる半導体装置の製造工程を示す断面図。

【図3】ゲート絶縁膜中のSi含有量の上昇に伴うリーク電流の抑制を示す図。

【図4】予想されるしきい値ばらつきと本発明の適用によるその抑制を示す図。

【図5】ゲート絶縁膜中のSi含有量と比誘電率との関係を示す特性図。

【図6】第3の実施形態に係わる半導体装置の製造工程を示す断面図。

【図7】第3の実施形態の変形例を示す素子構造断面図。

【図8】第4の実施形態に係わる半導体装置の製造工程を示す断面図。

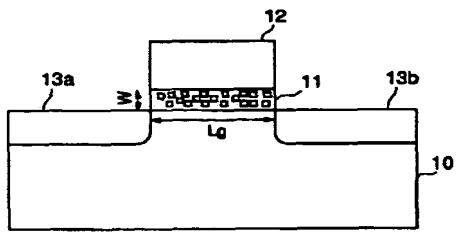
【図9】従来の問題点を説明するための断面図。

【図10】従来の問題点を説明するための特性図。

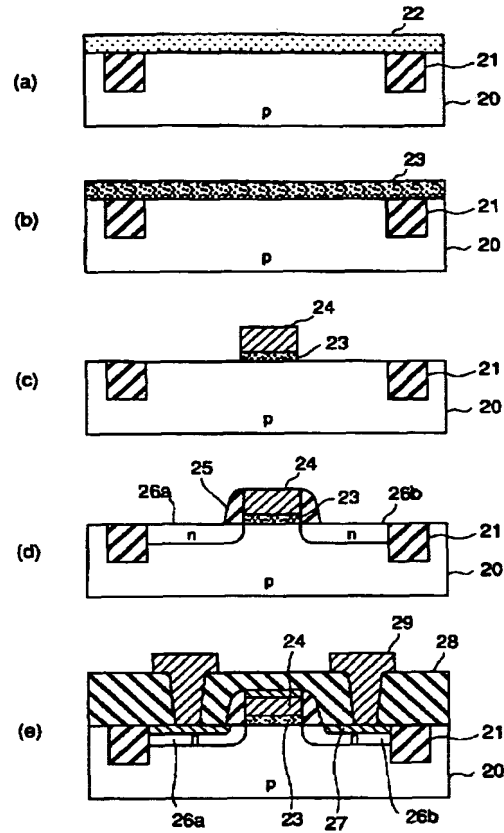
【符号の説明】

10, 20, 60, 80…p型Si基板(半導体基板)
21, 61, 81…SiO₂膜(素子分離用絶縁膜)
22, 62, 82…TiO₂/SiO₂の混合膜
11, 23, 63, 83…微結晶を含有する薄膜(高誘電体絶縁膜)
12, 24, 64, 84…SiGe膜(ゲート電極)
25, 65, 85…SiN膜(側壁絶縁膜)
13, 26, 66, 86…ソース・ドレイン領域
27, 87…CoSi₂膜
28, 68, 88…SiO₂膜(層間絶縁膜)
29, 69, 89…Al/TiN/Ti層(配線層)
802…酸窒化膜

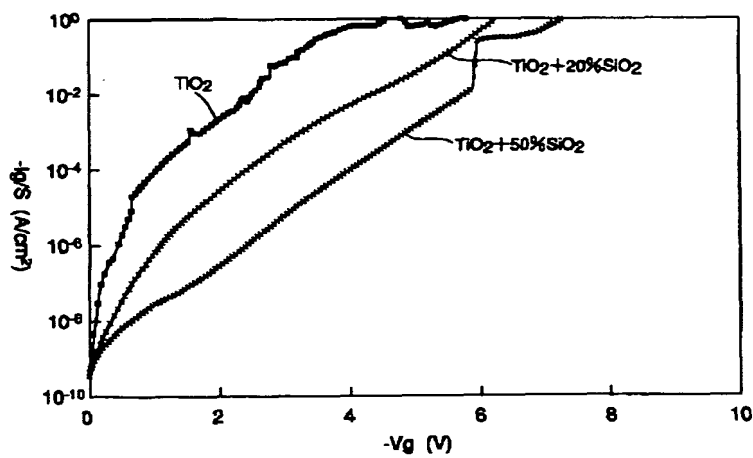
【図 1】



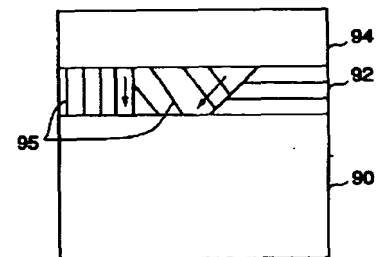
【図 2】



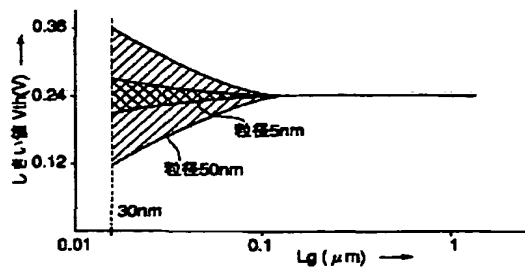
【図 3】



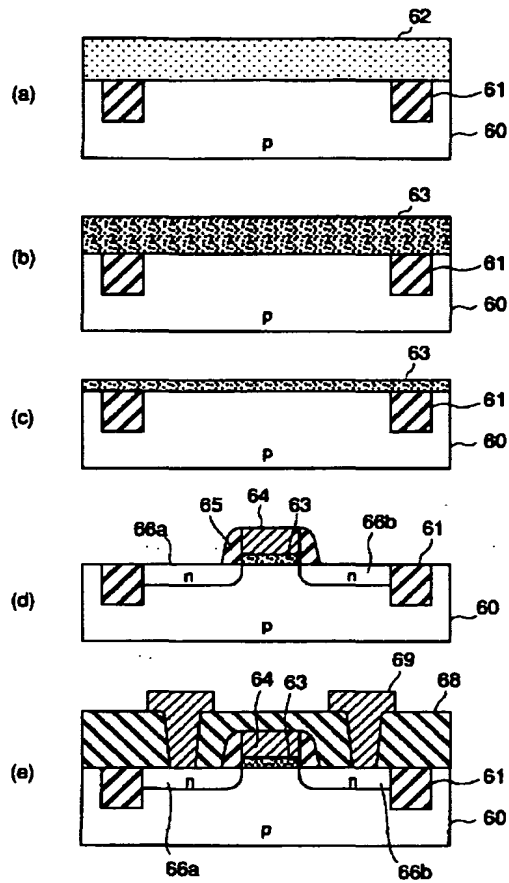
【図 9】



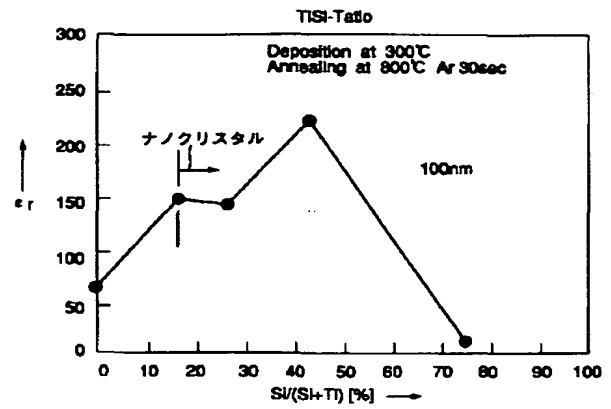
【図4】



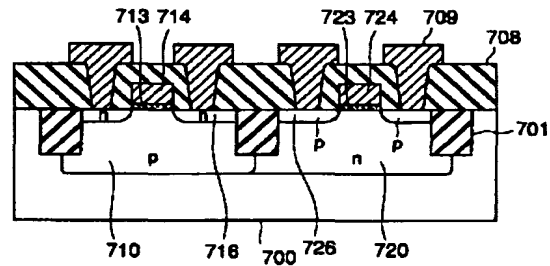
【図6】



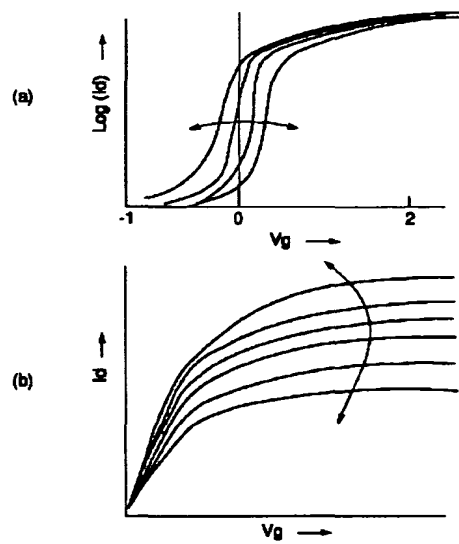
【図5】



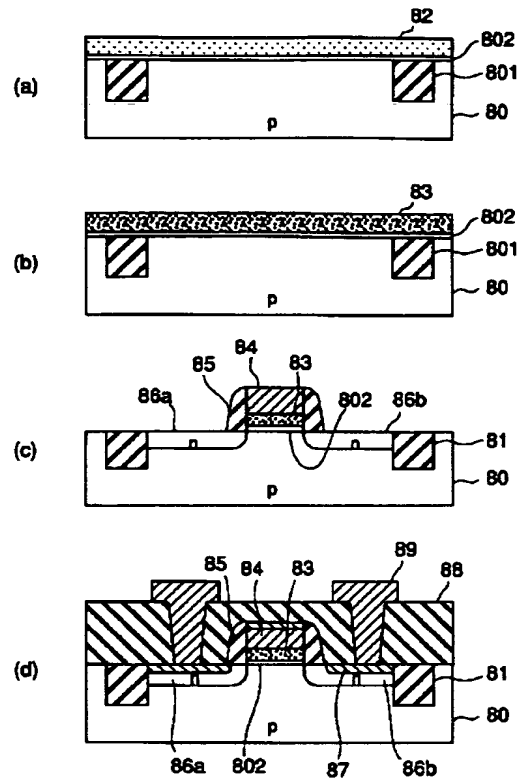
【図7】



【図10】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H01L 29/78
 29/786
 29/78

識別記号

652

F I

H01L 29/78

ターマコード* (参考)

301G
 617T

F ターム (参考) 5F040 DA05 DA06 DB03 DC01 EB12
EB13 EC01 EC04 EC13 ED01
ED03 EF02 EH02 EJ02 EJ03
EK05 FA07 FB02 FC09 FC19
5F048 AC03 BA01 BA09 BB04 BB08
BB11 BB12 BB14 BB16 BC06
BE03 BF06 BF12 BG14 DA27
5F058 BA20 BC02 BC03 BC08 BC11
BF02 BF12 BF17 BF46 BH02
BJ01
5F110 AA06 AA08 AA12 BB04 EE05
EE08 EE14 EE32 EE45 FF01
FF02 FF03 FF04 FF05 FF06
FF28 FF36 FF40 GG02 HJ01
HJ04 HJ13 HK05 HL01 HL02
HL03 HL04 HL12 HM15 NN02
NN23 QQ11